

G. BARONE \* - F. DI LEO \* - A. FIUMARA \* - S. MAGAZÙ \* - D. MAJOLINO \*  
P. MIGLIARDO \* - R. PONTERIO \* - M.T. RODRIQUEZ \*\*

## La microspettroscopia nell'infrarosso in trasformata di Fourier: una metodologia non distruttiva per studi avanzati nel campo del patrimonio artistico dell'area mediterranea

È stata condotta un'analisi non distruttiva mediante microspettroscopia FTIR su reperti del patrimonio culturale dell'area mediterranea. Questa tecnica spettroscopica applicata *in situ* su superfici di dimensioni micrometriche ha consentito la caratterizzazione dei pigmenti contenuti nelle miniature di due testi sacri del XIII e XV secolo. Congiuntamente uno studio su frammenti di anfore, di tegole e di vasi, provenienti dalla necropoli greca di Himera, ha permesso di ottenere utili informazioni sulla provenienza dei manufatti analizzati. Infine sono state investigate le fasi mineralogiche presenti nelle litologie caratteristiche della Sicilia orientale per creare un database rappresentativo, utilizzabile nella fase di restauro dei monumenti e degli edifici rilevanti da un punto di vista storico artistico.

### 1. INTRODUZIONE

La conoscenza degli elementi caratteristici di una civiltà si forma e si arricchisce attraverso l'analisi approfondita dei reperti archeologici e storici tramandati dalla stessa. Negli ultimi anni si è riscontrato un sempre crescente interesse per i beni culturali, volto, sia allo studio della singola opera, che alla conservazione e alla salvaguardia degli stessi. Un contributo notevole alla conoscenza può derivare oltre che dallo studio tipologico dei manufatti anche da

\* Dipartimento di Fisica e Gruppo Operativo di Fisica Applicata, Università di Messina, c.p. 55-98166 S. Agata - Messina, Italia.

\*\* Biblioteca Regionale Universitaria, Sezione Fondi Antichi Via Verdi 71 - 98121 Messina, Italia.

accurate indagini scientifiche sui materiali, la cui caratterizzazione fornisce elementi utili all'accertamento dell'impiego di un determinato oggetto, ed attraverso ciò ai costumi sociali, religiosi o familiari delle popolazioni alle quali si riferiscono. Di fondamentale importanza, per quanto riguarda, ad esempio, le opere scritte a noi tramandate, si rivela l'analisi dei pigmenti utilizzati nei coloranti usati per miniare le stesse al fine di ottenere, nel rispetto della loro unicità, utili informazioni sull'autenticità dell'oggetto, sulla sua provenienza geografica, e nel contempo fornire un contributo nelle eventuali opere di restauro suggerendo la tecnica di intervento più opportuna. La crescente applicazione delle metodologie fisiche nel campo dei beni culturali è legata alla possibilità di determinare la composizione di un oggetto senza danneggiarlo, interagendo con esso il meno possibile, mediante tecniche non distruttive o microdistruttive, per non compromettere l'integrità ed il valore storico artistico dell'oggetto in esame. L'uso della microspettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier si rivela appropriato sia nell'analisi di reperti lapidei o manufatti di interesse archeologico, che nell'analisi dei pigmenti usati nelle laminature. In questo lavoro l'attenzione è rivolta: 1) a due manoscritti medievali riccamente miniati appartenenti a due scuole differenti (siciliana e napoletana), allo scopo di evidenziarne la diversa manifattura; 2) ad una serie di anfore, vasi e tegole rinvenuti nella necropoli calcidese di Himera (Palermo) per verificare la loro provenienza geografica, 3) ed infine, ad alcuni materiali lapidei provenienti da siti siciliani, al fine di creare un indicativo database per la caratterizzazione di opere e monumenti dell'area mediterranea. Su tutti i campioni sono state effettuate misure di spettroscopia e microspettroscopia IR in trasformata di Fourier utilizzando la strumentazione a disposizione nei laboratori del Dipartimento di Fisica dell'Università di Messina. L'uso di uno spettrometro IR che lavori in trasformata di Fourier presenta notevoli vantaggi rispetto ad un usuale spettrometro a dispersione. In un FTIR il monocromatore è sostituito da un interferometro di Michelson con ottica a singolo raggio, ciò fa sì che vengano misurate simultaneamente tutte le frequenze della radiazione infrarossa anziché le singole componenti spettrali. La raccolta dati, in un FTIR, risulta molto più veloce rispetto ad uno spettrometro a dispersione, caratteristica nota come vantaggio di Fellgett. Inoltre l'assenza di componenti ottiche che limitano il range di energia disponibile per l'analisi costituisce il cosiddetto vantaggio di Jaquinot. Infine l'utilizzazione di un laser come sorgente di riferimento per l'interferometro, permette di ottenere un'accuratezza, entro  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ , nella determinazione della frequenza analizzata (vantaggio di Connes).

## 2. APPARATO SPERIMENTALE

La microspettroscopia FTIR è basata sull'applicazione della Fast Fourier Transform su interferogrammi ottenuti mediante un dispositivo alla Michelson. Questa tecnica permette di ottenere spettri con un'eccellente risoluzione e con un buon rapporto segnale rumore. In maniera analoga allo scattering Raman, gli spettri FTIR in assorbimento sono volti allo studio della dinamica vibrazionale della materia condensata in ognuna delle sue fasi fisiche. È ben noto che l'assorbimento sperimentale ( $\log I_0/I_1$ ) è indotto dall'accoppiamento e.m. tra il campo elettrico del fascio incidente ed il momento di dipolo elettrico permanente  $\mu_i$  dell' $i$ -esima molecola. Lo spettro che risulta da questo accoppiamento dà origine ad una distribuzione di bande di assorbimento vibrazionali secondo la relazione:

$$A(\omega) = \sum_V (\mu^V q^V)^2 G_V(\omega + \Omega_V) \otimes F_{IV}(\omega + \Omega_V)$$

dove  $q^V$  è la  $V$ -esima coordinata normale,  $\mu^V = (\partial\mu/\partial q^V)_0$  ed infine le funzioni  $G_V$  e  $F_{IV}$  tengono conto dei contributi vibrazionali e rotazionali centrati alle frequenze  $\Omega_V$ . Il simbolo  $\otimes$  rappresenta l'usuale prodotto di convoluzione.

Gli spettri di assorbimento infrarossi sono stati ottenuti con uno spettrometro BOMEM DA8 FTIR operante sotto vuoto a temperatura ambiente. Quantità molto piccole, dell'ordine di 2 mg di campione sono state disperse in 200 mg di polvere di CsI, e sono state successivamente ridotte, utilizzando una particolare pressa (Graseby Specac mod. 25011), in «pasticche» dallo spessore di  $\sim 0.5$  mm.

Per effettuare misure nel lontano IR ( $200 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 700 \text{ cm}^{-1}$ ) il FTIR è stato dotato di una sorgente costituita da una lampada Globar, un beamsplitter Mylar da  $3 \mu\text{m}$ , e da un rivelatore DTGS/FIR.

Nel medio IR ( $700 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) abbiamo usato una lampada Globar come sorgente, un beamsplitter di KBr ed un detector DTGS/MIR. In entrambe le regioni la risoluzione spettrale era di  $4 \text{ cm}^{-1}$ , e sono stati effettuati 32 scans successivi, poi sommati, al fine di ottenere un buon rapporto segnale rumore. L'interferogramma prodotto viene elaborato matematicamente utilizzando la trasformata inversa di Fourier da un computer vettoriale interno allo stesso FTIR. Per l'acquisizione automatica in real time e per la successiva analisi dei dati è stato impiegato un PC 80486 (IBM). Per quanto concerne le misure realizzate sulle miniature presenti sui manoscritti sacri, e sulle vernici ricoprenti alcune ceramiche, è stato utilizzato un microscopio IR PLAN (Spectra

Tech), che permette di discriminare una superficie dell'ordine del  $\mu\text{m}^2$  su cui effettuare l'analisi. Il microscopio operante in riflessione ed equipaggiato con un rivelatore MCT/Irtr raffreddato con azoto liquido ha permesso di investigare il range spettrale che va da  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Per l'analisi dei dati IR, sono state utilizzate due procedure in successione: 1) un best fit in termini di profili simmetrici di Voigt (Lorentziane convolute con Gaussiane) adottando un programma di minimi quadrati a molti parametri (MINUIT); 2) una comparazione automatica degli spettri con quelli forniti dalle librerie Sadtler: «Minerals and Clays» e «Dyes, Pigments & Stains» al fine di identificare i vari costituenti con un adeguato grado di attendibilità. Nei paragrafi seguenti saranno trattati in dettaglio i risultati che emergono dall'analisi FTIR.

### 3. RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

#### 3.1. *Microspettroscopia FTIR su miniature medievali*

L'applicazione della microspettroscopia FTIR (1, 2) si è rivelata utilissima nello studio dei pigmenti utilizzati nella realizzazione delle miniature di un manoscritto medievale: il tetravangelografo S. Salvatore 88. Comparativamente è stato analizzato un incunabolo del XV secolo appartenente ad una differente scuola di miniaturisti. L'uso di questa tecnica risulta vantaggioso (2) poiché permette analisi completamente non distruttive su superfici di dimensioni micrometriche e di risalire oltre ai principi coloranti anche ai leganti e ai correttivi usati nell'antichità.

Questo studio assume una rilevanza scientifica non solo da un punto di vista storiografico, ma anche nel campo della conservazione e del restauro di antichi testi, e rappresenta il primo passo di una collaborazione in atto tra il Dipartimento di Fisica dell'Università di Messina e la Biblioteca Regionale di Messina, che possiede una ricca collezione di manoscritti greci provenienti, in gran parte, dal monastero di S. Salvatore risalenti al periodo compreso tra il IX e il XVII secolo (3).

In particolare la scelta del tetravangelo S. Salvatore 88 per l'analisi dei pigmenti è legata alla bellezza delle miniature e alla preziosità delle decorazioni presenti; il manoscritto datato tra il 13° e il 14° secolo proviene, presumibilmente, da una scuola siciliana bizantina (4).

La capacità del nostro apparato sperimentale nel discriminare i vari principi coloranti, siano essi di natura organica che di natura inorganica, appare ancora

TAB. 1 - Identificazione dei pigmenti nel tetravangelo greco S. Salvatore 88 e nella bibbia latina di S. Giovanni

Tetravangelo Greco S. Salvatore 88

Colore	Comp. organico	Comp. inorganico	Legante	Correttivo
verde	succo di iris	crisocolla: ( $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) allume di rocca: ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) anidrite: ( $\text{CaSO}_4$ )	albume e tuorlo d'uovo	urea
rosso scuro	acido carminico	ossido di ferro: anidrite: ( $\text{CaSO}_4$ )	albume e tuorlo d'uovo	acido formico, urea
rosso chiaro		ossido di ferro	albume e tuorlo d'uovo	acido formico
blu	indaco, auramina	allume di rocca	albume e tuorlo d'uovo	acido formico
bianco	bianco d'ossa	anidrite: ( $\text{CaSO}_4$ )	albume e tuorlo d'uovo	acido formico

Bibbia latina di S. Giovanni

Colore	Comp. organico	Comp. inorganico	Legante	Correttivo
blu		lapis lazuli: ( $3\text{NaAlSiO}_4\text{Na}_2\text{S}_3$ ) anidrite, guscio d'uovo	olio di lino	aceto, urea acido octanoico
bianco		talco, guscio d'uovo: ( $\text{CaCO}_3$ ) allume di rocca	olio di lino	aceto, urea
rosso		almandino, guscio d'uovo: ( $\text{CaCO}_3$ ) ossido di ferro	olio di lino	acido octanoico, acido formico
rosso- violetto		almandino in quantità minore, guscio d'uovo: ( $\text{CaCO}_3$ ) ossido di ferro	olio di lino	acido octanoico, acido formico

più evidente dallo studio congiunto di una Bibbia latina, il vangelo di S. Giovanni, incunabolo napoletano del 1476 che presenta materiali quasi esclusivamente inorganici rispetto ai pigmenti organici rivelati nel tetravangelo siciliano bizantino.

I risultati sperimentali ottenuti sono riassunti in Tabella 1 dove viene riportata l'identificazione dei pigmenti verde, rosso scuro, rosso chiaro, blu e bianco nel caso del manoscritto S. Salvatore 88 e dei pigmenti blu, bianco, rosso e rosso violetto nel caso della Bibbia latina, in particolare i pigmenti usati nel primo caso sono principalmente di natura organica (5) e sono miscelati con leganti tipo albume e tuorlo d'uovo e correttivi quali urea ed acido formico che permettevano di ritardare l'essiccamento della miscela colorata durante la fase di lavorazione (6, 7).

Infine sostanze inorganiche quali l'allume di rocca, l'anidrite, etc. che permettevano una migliore stabilizzazione del colore sono state rivelate. L'utilizzazione dei pigmenti di origine minerale legata ad una differente tecnica miniaturistica, emerge nel caso del vangelo di S. Giovanni, evidenziando una manifattura più ricca nella scelta delle materie prime rispetto al primo caso. L'uso di olio di lino come legante e di aceto, urea, acido formico ed ottanoico come correttivi completano l'analisi.

Discutiamo adesso in dettaglio i risultati ottenuti. Iniziamo dall'identificazione del pigmento verde presente nel tetravangelo S. Salvatore 88, il risultato ottenuto mostra la presenza di una miscela a base di succo di iris e di allume di rocca  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)\text{KSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  quest'ultimo utilizzato frequentemente nel medioevo permetteva al colore di assumere una tonalità molto intensa.

Inoltre l'intensa banda presente nello spettro IR a circa  $1000 \text{ cm}^{-1}$  è legata alla presenza di un silicato di rame  $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  noto come crisocollo che determinava la brillantezza del colore e lo rendeva permanente e resistente alla luce.

Passiamo adesso al pigmento blu analizzato sia nel caso del vangelo di S. Salvatore che nel caso del vangelo di S. Giovanni.

In Fig. 1 (a, b, c, d) viene riportato lo spettro del pigmento blu ottenuto nei due casi insieme ai rispettivi principi coloranti. Nel caso del vangelo greco i pigmenti sono di natura organica estratti da una pianta, l'*Indigofera Tinctoria*, e successivamente corretti con urine fermentate, ciò permetteva di ricavare una miscela che ossidava in aria assumendo una colorazione blu. Durante la preparazione della pasta colorata si ottenevano, come sottoprodotti, delle ammine come la auramina che si riscontra nell'analisi, banda centrata a circa  $2050 \text{ cm}^{-1}$ , infine l'allume di rocca è nuovamente rivelato. Contrariamente al primo caso

nella Bibbia latina si riscontra la presenza di lapislazzuli, un prezioso minerale caratterizzato da bande IR centrate alla frequenza di 918,957, 1009 e 1068  $\text{cm}^{-1}$  tutte presenti nel nostro spettro (vedi Fig. 1). Per ottenere una migliore brillantezza si usava anche miscelare il minerale con aceto (8) per eliminare la pirite, i solfati e dissolvere i carbonati. La presenza di olio di lino probabilmente usato come lucidante insieme ad anidrite e carbonato di calcio, ottenuto dal guscio dell'uovo completano l'analisi del pigmento blu.

Nei due testi sacri sono stati analizzati i pigmenti rossi che abbiamo diviso a loro volta in rosso chiaro e scuro. Come nel caso del pigmento blu, viene ancora una volta evidenziato l'uso di materie prime completamente differenti tra loro.

Le due tonalità di rosso presenti nel manoscritto S. Salvatore sono ottenute dall'acido carminico o kermesico estratto da un insetto, il *Coccus Illicis* o Kermes, presenti in Sicilia, Spagna e nella Francia meridionale. Il liquido rosso porpora ottenuto dall'essiccamento del Kermes e dall'aggiunta di urine fermentate veniva ulteriormente arricchito con ossido di ferro che risulta l'unico principio colorante nella tonalità di rosso più chiaro.

La natura inorganica delle materie prime utilizzate nell'incunabolo è ben stabilita. Infatti una ricca varietà di granato, l'Almandino  $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  miscelata con aceto è il principio colorante della tonalità rossa contenuta nella Bibbia latina. Per eliminare le impurezze contenute nel granato si ricorreva ad una successiva miscelazione della polvere rossa ottenuta con acidi grassi (acido ottanoico) presenti nel latte. Per modificare la tonalità di rosso si univa opportunamente del  $\text{CaCO}_3$ . In Fig. 2 (a, b, c, d) sono riportati rispettivamente gli spettri del pigmento rosso (scuro) ottenuto nel caso del manoscritto messinese 2(a), dell'incunabolo napoletano 2(b), dell'acido kermesico 2(c) e dell'Almandino 2(d).

Passiamo infine al colore bianco analizzato nei due casi. Il pigmento comunemente chiamato «bianco d'ossa» costituito da una miscela di fosfato di calcio all'85% e di carbonato di calcio al 15% viene utilizzato per il tetravangelo greco, il pigmento veniva preparato per calcinazione in aria di ossa animali. L'uso esclusivo di  $\text{CaCO}_3$  estratto dal guscio dell'uovo trattato con aceto ed urea per dissolvere le parti calcaree, opportunamente mescolato con allume di rocca e talco per ottenere le volute tonalità, risulta invece nella bibbia di più recente manifattura.

In Fig. 3 (a, b, c, d) vengono mostrati gli spettri IR dei correttivi e leganti più comunemente riscontrati nella nostra analisi: 3(a) acido formico, 3(b) urea, 3(c) olio di lino e 3(d) aceto.

I risultati ottenuti mostrano inequivocabilmente la versatilità e l'elevata sensibilità del nostro apparato sperimentale che ha permesso un'accurata analisi del vangelo greco S. Salvatore 88 del 13° secolo e della bibbia latina di S. Giovanni risalente al 15° secolo. La tecnica utilizzata ha permesso di operare «in situ» in maniera completamente non distruttiva ottenendo una precisa assegnazione dei costituenti del colore fornendo così informazioni indispensabili nel campo della conservazione e del restauro del patrimonio letterario analizzato.

### 3.2. *Analisi di reperti archeologici provenienti da Himera*

Un'altra importante applicazione delle spettroscopie FTIR è stata la caratterizzazione di 19 campioni ceramici, costituiti da frammenti di anfore, vasi e tegole rinvenuti, nel corso di scavi archeologici, nella necropoli di Himera, una colonia greca, fondata nel 648 a.C., localizzata presso la foce del fiume Himera, e sita lungo la costa settentrionale ad est di Palermo. I campioni sono stati selezionati tra svariate tipologie di anfore da trasporto etrusche, di stile orientale e corinzio, di vasi (phitos), comunemente impiegati per il seppellimento di cadaveri di bambini, e di tegoli, probabilmente realizzati in loco.

In Tabella 2 vengono riassunti i risultati della deconvoluzione degli spettri di assorbimento IR ottenuti su questi reperti. Le indicazioni che emergono da questa analisi rivelano la presenza di muscovite in tutti i reperti classificati come manufatti locali (tegoli e vasi). La presenza di questo contributo spettrale anche nei profili IR dei reperti etichettati T71 e T272, tipologicamente classificati come anfore corinzie, suggerisce che tali manufatti vennero realizzati in loco imitando lo stile corinzio. Ciò si evince chiaramente da un'ispezione della Fig. 4 dove vengono mostrati gli spettri IR relativi ai campioni T154, T71 e T275, nella regione spettrale  $200 \div 700 \text{ cm}^{-1}$ , insieme a quello della muscovite nella regione spettrale  $400 \div 2000 \text{ cm}^{-1}$ . In Fig. 4 (b) viene mostrato il risultato del processo di deconvoluzione spettrale realizzato sul frammento di anfora classificata come T71. Nei primi due campioni è evidente il picco, centrato a  $\sim 528 \text{ cm}^{-1}$ , caratteristico della muscovite. Nel frammento T275, parte di un'anfora corinzia, invece, il profilo spettrale appare assai diverso da quelli precedenti, e solo una debole spalla centrata a  $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$  e non identificata dalla procedura di fitting, può essere riconosciuta. In conclusione, dal confronto tra i prodotti locati e i frammenti di anfore catalogati come T71 e T272, tipologicamente di stile corinzio, appare verificata l'assunzione che questi reperti non



TAB. 2 - Fasi mineralogiche presenti (⊗), rilevate dall'analisi FTIR

Campioni	Tipo	Pirosseno	Feldspato	Ematite	Muscovite	Calcite	Nitrato di Sodio
T 67	P	⊗	⊗	⊗	⊗		
T 70	EA	⊗		⊗			
T 71	CA	⊗	⊗	⊗	⊗		⊗
T 80	TI	⊗		⊗	⊗	⊗	
T 97	TI	⊗		⊗	⊗		
T 109	EA	⊗	⊗			⊗	
T 154	TI	⊗		⊗	⊗	⊗	
T 164	P	⊗		⊗	⊗	⊗	
T 223	TI	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
T 239	OA	⊗		⊗		⊗	
T 272	CA	⊗	⊗	⊗	⊗		
T 275	CA	⊗	⊗	⊗		⊗	⊗
T 282	CA	⊗	⊗	⊗		⊗	
T 293	P	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	
T 307	CA		⊗	⊗			
T 321	EA	⊗	⊗	⊗		⊗	
T 326	CA	⊗	⊗	⊗		⊗	⊗
T 328	CA	⊗		⊗	⊗		
T 329	EA	⊗	⊗	⊗		⊗	⊗

Quarzo e Illite sono presenti in tutti i campioni. P = phitos, EA = anfora etrusca, CA = anfora corinzia, OA = anfora orientale, TI = tegola.

sono prodotti importati ma locali imitanti lo stile corinzio, presentando l'area vicino Himera un'apprezzabile contenuto di questo materiale (9, 10).

È stato inoltre analizzato un frammento, *Facies Tricomica* datato al periodo del Medio Neolitico (fine del V millennio a.C.) proveniente dal *Fossato Stretto di Partanna* (Trapani). La deconvoluzione degli spettri IR evidenzia dal confronto tra il *bulk* e le superfici interessate da vernice la presenza di Hematite, Malachite e Cuprite responsabili della colorazione marrone. Un ulteriore importante aspetto che emerge dall'analisi delle pitture è

l'impiego di sali organici ed ossidi come coloranti. Si nota un'evidente similarità tra i costituenti il bulk e le pitture, da cui si deduce che queste ultime siano state assorbite dalla superficie delle ceramiche. Questa evenienza indica il tipo di procedura impiegata, pittura a freddo e monocottura nella fase di preparazione del manufatto.

### 3.3. Caratterizzazione delle principali litologie della Sicilia orientale

Questa parte è rivolta alla caratterizzazione di materiali lapidei, prelevati nell'area siciliana e utilizzati nella costruzione di monumenti ed edifici storici, mediante misure di assorbimento sia nel lontano IR ( $200\text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 700\text{ cm}^{-1}$ ) che nel medio IR ( $700\text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 4000\text{ cm}^{-1}$ ).

Questa ricerca fa parte del Progetto sui «*Beni Culturali*» elaborata da *SIN-TESE* (*SINergie TECnologiche in Sicilia*), con il contributo del Fondo Sociale Europeo e delle Università di Catania, Messina e Palermo.

L'applicazione dell'assorbimento FTIR sulle principali litologie ornamentali utilizzate nella Sicilia *orientale*, ha permesso di rilevare preziosi ed attendibili dati qualitativi e semiquantitativi determinanti per la loro caratterizzazione e catalogazione.

Sino a tempi recenti l'esame di un monumento storico ai fini della sua conoscenza strutturale, tecnologica e della sua conservazione, era condotto su basi puramente empiriche ed era affidato unicamente alla cultura ed alla sensibilità di intenditori ed amatori d'arte. Oggi questa concezione empirica è stata completamente superata e l'esame dell'opera d'arte è condotto su basi prevalentemente scientifiche. L'applicazione della spettroscopia FTIR ha consentito di caratterizzare sia le fasi mineralogiche principali che quelle accessorie, in quanto con questo tipo di indagine è possibile rivelare sino a parti per milione. Nel presente studio si sono esaminati cinque campioni di roccia, provenienti dalla Sicilia centro-orientale che risulta geologicamente caratterizzata dalla presenza di diverse litologie, utilizzate nel tempo sia come materiali da costruzione per rivestimenti interni ed esterni, sia come materiali ornamentali. La scelta di questa zona ha permesso l'analisi di quattro tipi di rocce sedimentarie di diversa durezza e durevolezza, e di una roccia vulcanica effusiva.

Lo studio di un'arenaria di Sinagra, siglata *Aresi*, a cemento quarzítico, risulta la principale litologia riscontrata negli abitati dei Monti Nebrodi e di parte

dei Monti Peloritani. Il campione indicato con *Mistr* è, invece, la tipica quarza-renite di Mistretta cui fanno riferimento le principali litologie edilizie ed ornamentali dei comuni al confine con la provincia di Palermo.

La nota pietra di Siracusa, da noi indicata come *Comis*, è un tipo di calcare tenero molto impiegato in passato ed attualmente utilizzato nelle decorazioni e per rivestimenti d'interni.

Proviene da S. Marco d'Alunzio il tipico calcare massivo vistosamente colorato ed ampiamente utilizzato sia nei rivestimenti interni, esterni che nell'esecuzione di statue; questo verrà indicato in seguito con la sigla *Smred*.

In passato tali rocce, facilmente lavorabili, sono state utilizzate, in diverse opere edili ed architettoniche, più frequentemente rispetto a materiali più resistenti e meno soggetti al deterioramento, prevalendo l'esigenza decorativa rispetto a quella tecnica.

Come campione di riferimento dei vari tipi di rocce vulcaniche utilizzate sia nelle strutture portanti che come rivestimento per esterni, è stato analizzato sul basalto dell'Etna, siglato come *Baset*.

Vengono riportati di seguito le principali caratteristiche dei campioni esaminati e i dati ottenuti tramite analisi FTIR effettuata nei range di bassa e di alta frequenza. La Fig. 5 illustra, come esempio, gli spettri dei campioni Aresi e *Mistr* nelle regioni di bassa, 5(a) e 5(c), ed alta frequenza 5(b) e 5(d), fino a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . La procedura di identificazione dei costituenti si è esplicitata attraverso l'uso delle librerie di riconoscimento spettri «Minerals & Clays» della Sadtler e il contemporaneo utilizzo di dati presenti in letteratura (11).

In Tabella 3, sono riportati i minerali componenti suddivisi in: fondamentali ed accessori. Questo criterio di classificazione si basa sui seguenti principi: i minerali fondamentali sono quelli che comunemente, o sufficientemente spesso, costituiscono una parte rilevante ( $> 5\%$ ) e caratterizzante di una roccia, i minerali accessori sono, per converso, quelli che mai (salvo casi assolutamente eccezionali) costituiscono parte fondamentale di una roccia e sono presenti in quantità inferiori o di poco superiori all'1%. I minerali fondamentali e accessori sono detti primari; invece secondari sono i minerali che si formano per alterazione dei primari o in condizioni postmagmatiche (12).

Commentiamo brevemente i risultati ottenuti. L'arenaria grigia di sinagra (Aresi) mostra la presenza come minerali fondamentali di Quarzo, Microclino, Oligoclasio, Muscovite, Biotite e Clorite, e di Illite come minerale accessorio. Inoltre, dallo studio della regione dello stretching OH ( $3000 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 3800 \text{ cm}^{-1}$ ) si riscontrano molecole d'acqua «confinata» all'interno del materiale argilloso.

TAB. 3 - *Fasi mineralogiche rilevate mediante FTIR nelle principali litologie della Sicilia Orientale*

Campione	Provenienza	Min. fondamentali	Min. accessori
<b>ARESI</b> arenaria	SINAGRA (ME)	Quarzo: $\text{SiO}_2$ Microclino: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Oligoclasio: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Muscovite: $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2$ $(\text{Si}_2\text{Al}_{10})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Biotite: $\text{K}(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Clorite: $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Illite: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$
<b>MISTR</b> quarzarenite	MISTRETTA (ME)	Quarzo: $\text{SiO}_2$ Ortoclasio: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Illite: $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	
<b>COMIS</b> calcarenite	COMISO (SR)	Calcite: $\text{CaCO}_3$	Dolomite: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Ankerite: $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{CO}_3)_2$ Magnesite $\text{MgCO}_3$
<b>SMRED</b> marmo s.l.	S.M. D'Alunzio (ME)	Calcite: $\text{CaCO}_3$ Dolomite: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Quarzo: $\text{SiO}_2$ Ankerite: $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{CO}_3)_2$ Hematite: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ min. argillosi
<b>BASET</b> basalto	ETNA (CT)	Augite: $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ Pigeonite: $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Ca})\text{SiO}_3$ Andesina-Labrador: $(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$ Olivina: $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$	Sanidino: $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ Hematite: $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nefelina: $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$ Phillipsite (min. secondario) $\text{K}_2\text{Ca}_2$ $(\text{Al},\text{Si})_{16}\text{O}_{32} \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$

Lo studio della roccia sedimentaria clastica proveniente da Mistretta e denominata Mistr ha evidenziato la presenza di soli minerali fondamentali quali il Quarzo, l'Ortoclasio e la Kaolinite-Illite. L'altra roccia sedimentaria proveniente da Comiso (Comis) risulta essenzialmente costituita da Calcite, che conferisce la tipica colorazione bianca alla roccia, insieme a Dolomite, Ankerite, Magnesite e Aragonite che è una forma rombica metastabile della calcite presente solo in rocce relativamente recenti. Sul frammento di S. Marco d'Alunzio (Smred) è stata effettuata una duplice analisi: l'usuale investigazione IR nella regione a bassa frequenza e alta frequenza che ha mostrato la presenza di minerali fondamentali quali la Calcite e la Dolomite e di accessori quali l'Ankerite, l'Hematite, che conferisce al campione la tipica colorazione rossastra, oltre al Quarzo e a minerali di tipo argilloso. Quindi un'analisi microspettroscopica, su un campione ridotto in sezione, ha permesso di risalire alle componenti (Hematite e Calcite) responsabili della colorazione rossa e bianca. L'ultimo campione proveniente dall'Etna è una roccia vulcanica in cui la cristallizzazione dei minerali avviene in condizioni di alta temperatura e di bassa pressione, favorendo la presenza di materiali anidri quali i Feldspati. Come minerali fondamentali si sono trovati l'Augite e la Pigeonite che conferiscono la tipica colorazione nerastra alla roccia, L'Andesina-Labradorite e l'Olivina. Come minerali accessori il Sanidino, l'Hematite e la Nefelina, infine come minerale secondario la Phillipsite, zeolite presente accanto a fasi a più elevata temperatura da mettere in relazione con fasi volatili intrappolate all'interno di vacuoli a temperature relativamente più fredde.

In conclusione, anche se lo studio delle caratteristiche di pietre e marmi è un settore esplorato e notevolmente avanzato soprattutto nel campo delle ricerche naturalistiche e mineralogiche, è utile analizzare i materiali lapidei non in quanto materiali naturali da conoscere, ma in quanto prodotti edilizi da utilizzare negli organismi architettonici. L'uso delle metodologie fisiche applicate ai materiali lapidei, oggetto di questo lavoro, permette di affrontare diverse problematiche utili per efficaci interventi di ricostruzione, sostituzione o restauro di monumenti o reperti archeologici.

I risultati ottenuti contribuiranno alla creazione del «*Catasto dei Principali Materiali Litoidi*» della Provincia di Messina, nel quale confluiranno i lavori dei vari moduli operativi e sottogruppi del progetto *SINTESI*.

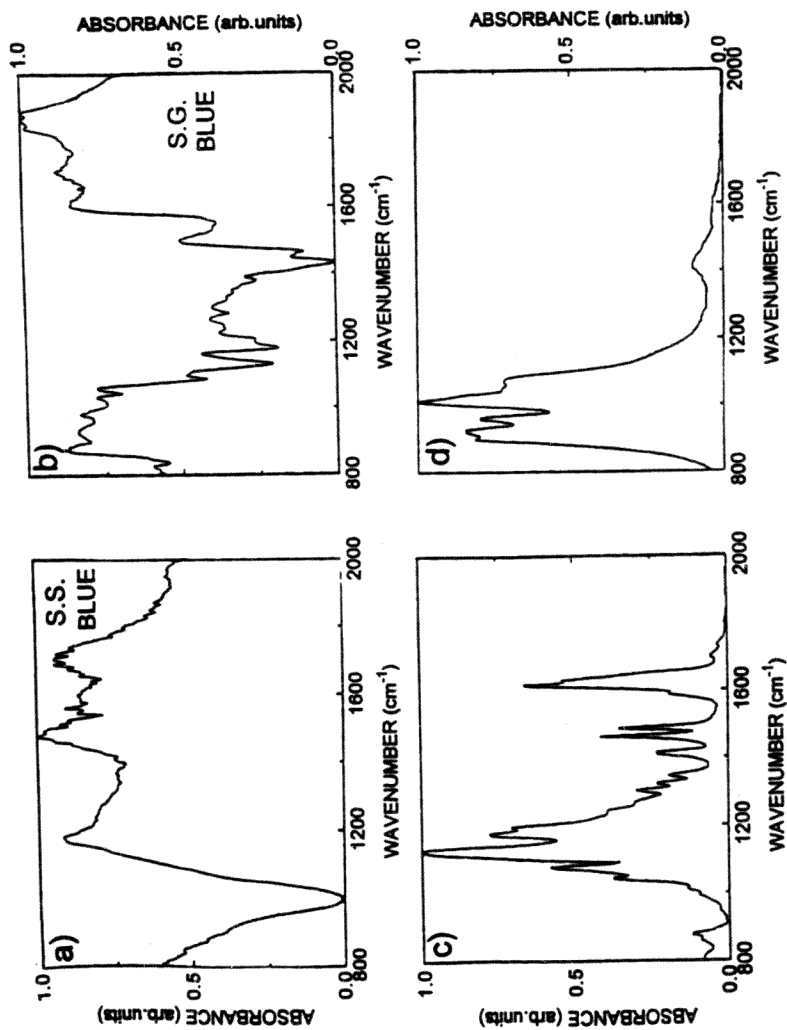


Fig. 1 - Spettri di assorbimento ad alta frequenza per: a) pigmento rosso presente nel tetravangelo greco S. Salvatore 88 del XIII secolo; b) Pigmento blu presente nel vangelo di S. Giovanni del XV secolo; c) Blu d'indaco; d) Lapislazuli.

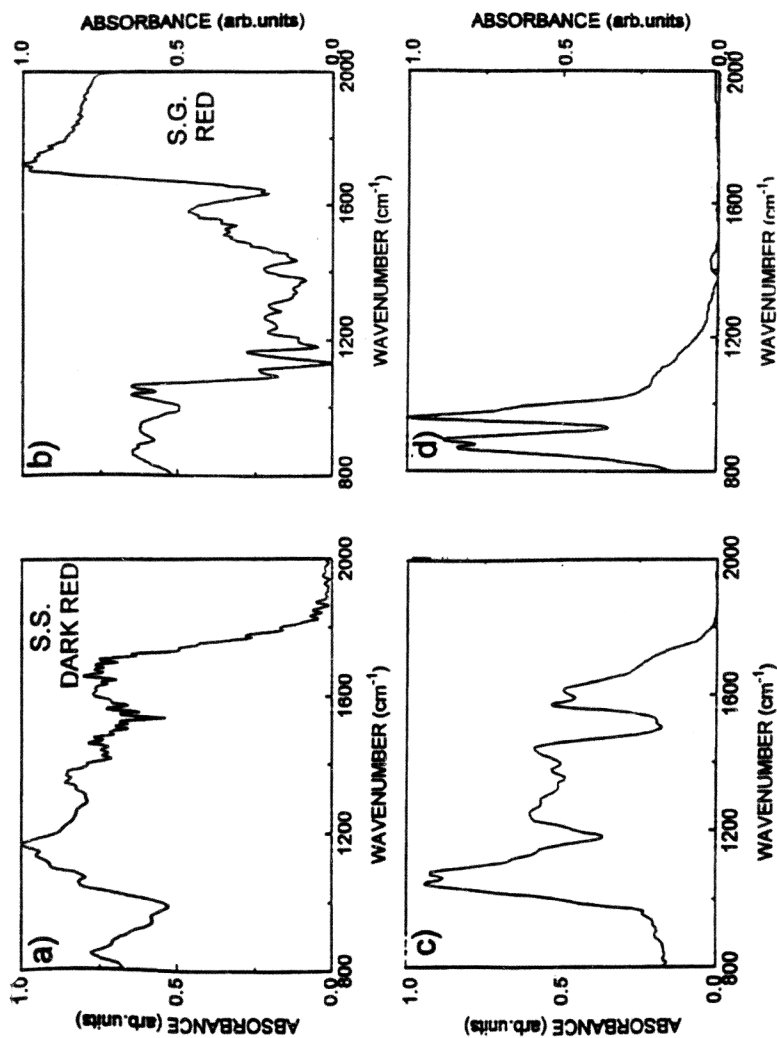


FIG. 2 - Spettri di assorbimento ad alta frequenza per: a) pigmento blu presente nel tetravangelo greco S. Salvatore 88 del XIII secolo; b) Pigmento rosso presente nel vangelo di S. Giovanni del XV secolo; c) acido carminico; d) Almandino.

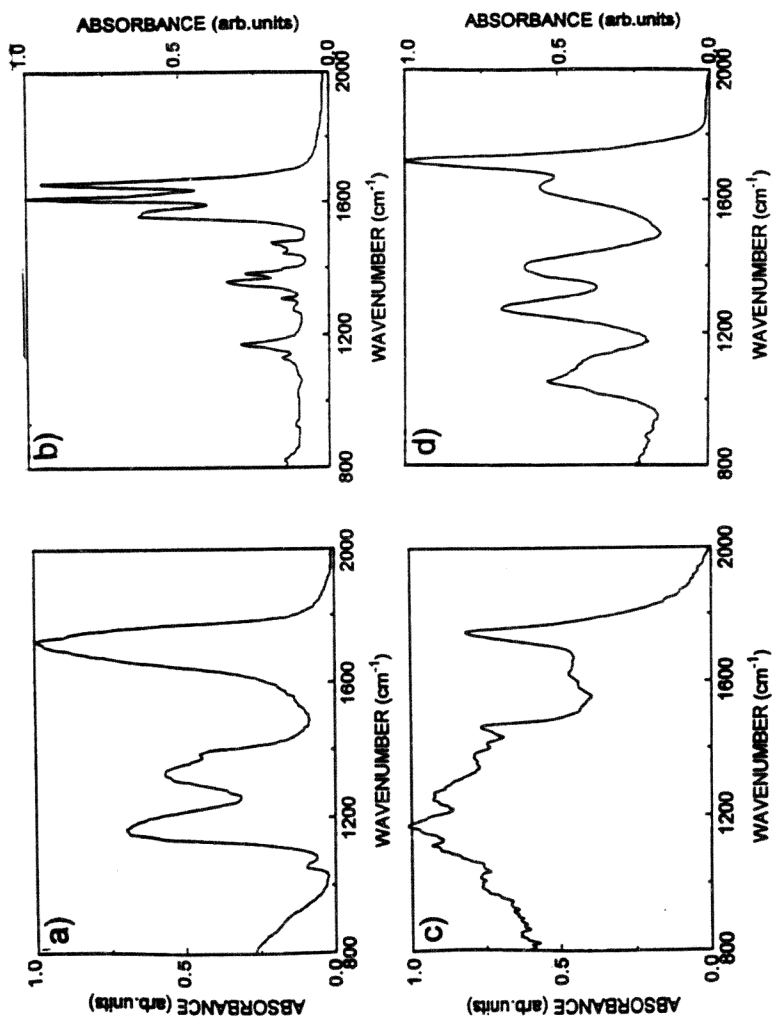


Fig. 3 - Spettri di assorbimento ad alta frequenza dei leganti e dei correttivi presenti nei due vangeli: a) acido formico; b) urea; c) olio di lino; d) aceto.



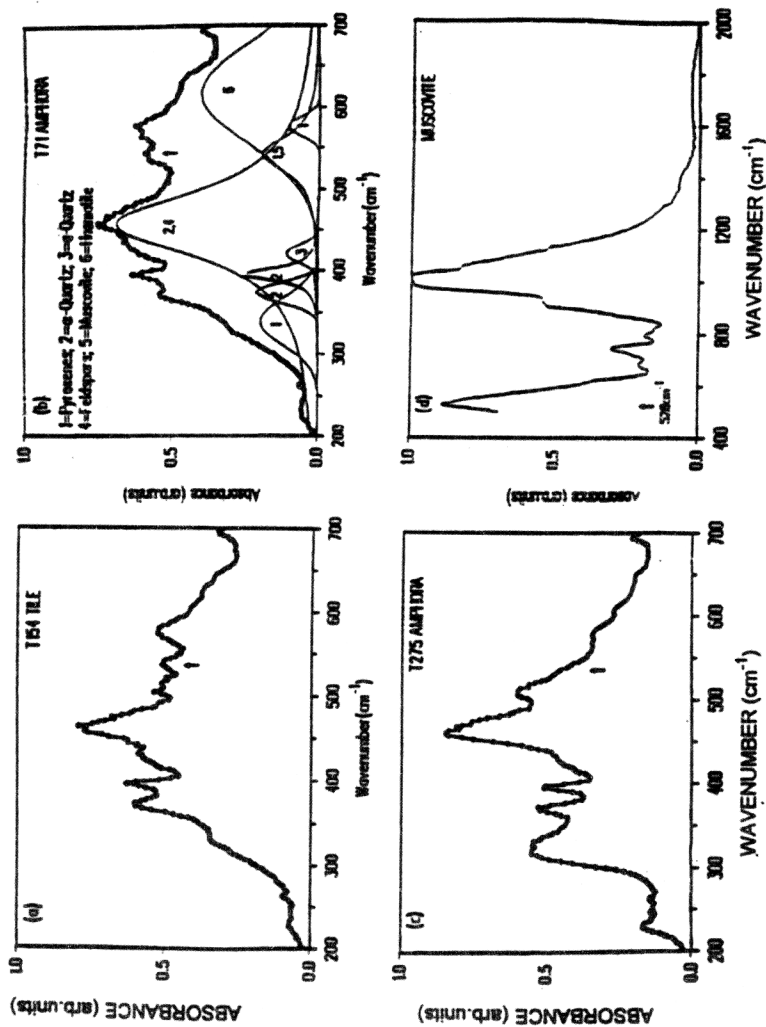


Fig. 4 - Assorbimento in bassa frequenza per: a) T154 (tegola); b) T71 (anfora) con deconvoluzione a bande; c) T275 (anfora); d) spettro della muscovite estratto dalla banca-dati della Sadler. La freccia indica la banda caratteristica della muscovite.

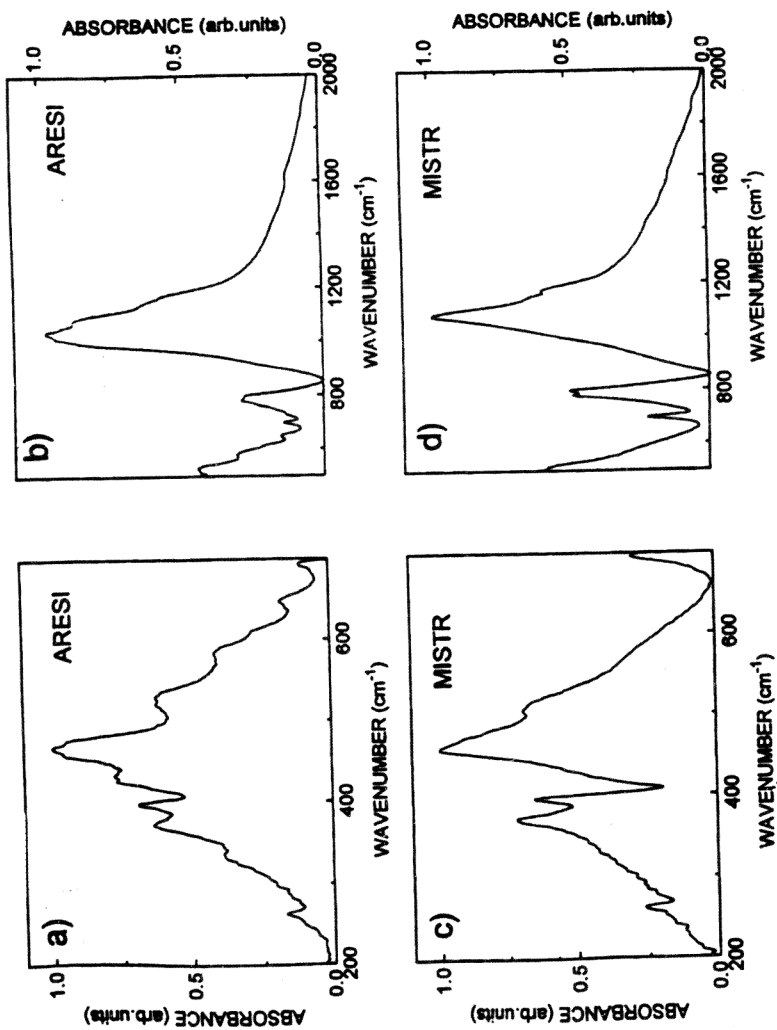


FIG. 5 - Spettri di assorbimento di: a) bassa frequenza del campione Aresi; b) alta frequenza del campione Aresi; c) bassa frequenza del campione Mistr; d) alta frequenza del campione Mistr.

## 4. RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare l'Assessorato ai Beni Culturali, Ambientali e della Pubblica Istruzione della Regione Siciliana per il supporto finanziario (contratto n. 1562). La suddetta ricerca è stata sviluppata grazie anche ad un finanziamento del CNR, Comitato dei Beni Culturali ed Ambientali. Inoltre, gli autori esprimono la loro riconoscente gratitudine alla Dr.<sup>ssa</sup> Sandra Conti, Reggente della Libreria regionale di Messina, per la sua disponibilità ed il sostegno incessantemente manifestato nel corso dell'iter burocratico necessario per l'utilizzazione dei reperti librari. Infine un sentito ringraziamento è rivolto alla Comunità Europea e alla Regione Sicilia per il finanziamento ottenuto nell'ambito del programma *SINTESI: «Ricerca, sviluppo e innovazione»* del P.O.P. 1992/94.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) RAGGI A., BERTOCCHI G., *Tecniche Analitiche Chimico-Fisiche e Radiochimiche applicate all'arte e all'archeologia*, Cooperativa Libreria Universitaria Editrice, Bologna, 1975.
- 2) GRIFFITHS P.R., *Recent commercial instrumental developments in Fourier transform infrared spectrometry*, in «Advances in Infrared and Raman Spectroscopy». R.J.H. Clark R.E. Hester Editors. Heyden Ltd., London, C5, 10, 277-306, 1987.
- 3) FOTI M.B., *Il Monastero del S.mo Salvatore «in lingua phari»*. Proposte scrittorie e coscienza culturale, Messina.
- 4) POTTINO F., *Codici Miniati Siculo-Bizantini in Messina*, in «Bollettino della R. Accademia di Scienze, Lettere e Belle Arti di Palermo», 8-1, 128-135, 1930. Vedi anche: MANZINI G., *I Codici Miniati della Biblioteca Universitaria di Messina*. Firenze; Samek Ludovici, S., *Codici Miniati Bizantini della R. Biblioteca Universitaria di Messina*. In «Accademie e Biblioteche d'Italia», 15, 1-6; 1941. DANEU LATTANZI A.: *Lineamenti di Storia della Miniatura in Sicilia*. Olschki, Firenze, 1965.
- 5) GIBBS P.J., SEDDAN K.R., *The in situ identifications of dyes on ancient papers by mass spectrometry*, Spectroscopy Europe, 7, 10-18, 1995.
- 6) BRUNELLO F., *De Arte Illuminandi e altri Trattati sulla Tecnica della Miniatura Medievale*, Neri Pozzi, Vicenza, 1975.
- 7) MATTEINI M. & MOLES A., *La Chimica nel Restauro*, Nardini Editore - Centro Internazionale del Libro, Firenze, 1989.
- 8) MANY AUTHORS: *La Fabbrica dei Colori*. Il Bagatto Soc. Coop. Ed., Roma, 1986.
- 9) LENTINI F. & GRASSO M., *Sistemi avanfossa-avampaese lungo la catena Appenninico-Magrebide*, Convegno della Società Geologica Italiana, 26-28, 1987.

- 10) WEZEL F.C., *Flysch succession and tectonic evolution of Sicily during the Oligocene and early Miocene*, in «Geology of Italy». Petrol. Expl. Soc. of Libya, Squyres C. Editor, 1-23, 1974.
- 11) GRIFFITH W.P., *Advances in the Raman and Infrared Spectroscopy of minerals*, in «Spectroscopy of Inorganic based Minerals». R.J.H. Calrk & R.E. Hester Editors. John Wiley & Sons ltd., New York, 119-186, 1987.
- 12) IPPOLITO F., NICOTERA P., LUCINI P., CIVITA M., DE RIO R., *Geologia tecnica*, Edizioni ISEDI.